

# РАЗРАБОТКА СРАВНИТЕЛЬНОГО МЕТОДА ОЦЕНКИ УСТОЙЧИВОСТИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

**Кузьмин М.П.**

*Руководитель – д.т.н., проф. Бегунов А.И.*

Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск

mike12008@yandex.ru

В техническом алюминии кроме основных примесей железа и кремния содержатся некоторые количества примесей тугоплавких металлов, особенно титана и ванадия. Поведение этих примесей в процессах кристаллизации алюминия мало исследовано и представляет значительный интерес в целях совершенствования процессов рафинирования технического алюминия.

На основе данных об энтальпии соединений, в частности интерметаллических, можно судить о возможности их образования и устойчивости [5].

В системе единиц СИ за единицу количества вещества принят 1 моль [6]. Это надо учитывать в сложившейся системе обозначений. В термодинамике сплавов, особенно при рассмотрении интерметаллических соединений, интегральные характеристики  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  принято относить либо к 1 грамм-атому, либо к 1 молю соединения. В последнем случае относящуюся к 1 молю величину делят на сумму стехиометрических коэффициентов в формуле соединения: например, для  $\text{CrAl}_4$  на 5, а для  $\text{V}_5\text{Al}_8$  на 13.

Существует зависимость между значениями энтальпии бинарных соединений, если входящие в них элементы образуют несколько соединений. Если известны температуры плавления соединений, относящихся к данной бинарной системе, то можно ожидать, что соединение с наиболее высокой температурой плавления будет характеризоваться наибольшей энтальпией образования, отнесенной к 1 молю соединения.

Исследованы следующие системы соединений на основе алюминия: Al–Ti, Al–Ni, Al–Zr, Al–Cr, Al–Fe, Al–V. Для рассматриваемых систем расчёты выполнены с использованием классических расчётов по уравнению изотермы Вант-Гоффа и справочных данных по стандартным энтальпии образования, энтропии, температурным рядам теплоёмкости, а также температурам и теплотам фазовых переходов. Для рассмотрения приводятся расчётные данные по энтальпии образования, а также энтальпии при температуре плавления бинарного соединения и плавления алюминия (таблица 1).

Таблица 1. Корреляция температур плавления и энтальпии образования исследуемых соединений

Система	Соединение	Энтальпия образования, $\Delta H_{298}^{\circ}$	Состав соединения (в долях)	Энтальпия образования (для доли), $\Delta H_{298}^{\circ}$	Температура плавления	
					$t_{пл.}, ^{\circ}C$	$T_{пл.}, K$
Al – Ti	AlTi	-75,312	$Al_{1/2}Ti_{1/2}$	-37,656	1447	1720
	$Al_3Ti$	-146,44	$Al_{3/4}Ti_{1/4}$	-36,61	1395	1668
	$AlTi_3$	-100,5	$Al_{1/4}Ti_{3/4}$	-25,125	1125	1398
Al–Ni	AlNi	-118,407	$Al_{1/2}Ni_{1/2}$	-59,203	1638	1911
	$AlNi_3$	-153,134	$Al_{1/4}Ni_{3/4}$	-38,283	1455	1728
	$Al_3Ni$	-150,624	$Al_{3/4}Ni_{1/4}$	-37,656	842	1115
	$Al_3Ni_2$	-282,420	$Al_{3/5}Ni_{2/5}$	-56,484	1133	1406
Al–Zr	$AlZr_2$	-108,9	$Al_{1/3}Zr_{2/3}$	-36,3	1250	1523
Al–Cr	$CrAl_3$	-67	$Cr_{1/4}Al_{3/4}$	-16,75	1170	1443
	$CrAl_4$	-85,8	$Cr_{1/5}Al_{4/5}$	-17,16	940	1213
	$CrAl_7$	-106,8	$Cr_{1/8}Al_{7/8}$	-13,35	790	1063
Al–V	$VAl_3$	-108,9	$Al_{1/4}V_{3/4}$	-27,225	1360	1633
	$V_5Al_8$	-293,1	$Al_{5/13}V_{8/13}$	-22,546	1670	1943
Al–Fe	FeAl	-50,208	$Fe_{1/2}Al_{1/2}$	-25,104	1310	1583
	$FeAl_2$	-78,24	$Fe_{1/3}Al_{2/3}$	-26,08	1092	1365
	$FeAl_3$	-111,713	$Fe_{1/4}Al_{3/4}$	-27,928	1157	1430
	$Fe_2Al_5$	-200,832	$Fe_{2/7}Al_{5/7}$	-28,69	1171	1444
	$Fe_3Al$	-61,923	$Fe_{3/4}Al_{1/4}$	-15,48	552	825

Полученные данные, отнесённые к 1 молю интерметаллического соединения отличаются от начальных. Так, в системе Al-Cr самым устойчивым соединением является  $CrAl_7$  со значением энтальпии -106,8 кДж/моль, однако после деления данной величины на 8, что соответствует количеству атомов в молекуле, соединение становится менее устойчивым по сравнению с  $CrAl_4$  и  $CrAl_3$ . Это соответствует значениям температуры плавления данных соединений. Эта тенденция сохраняется во всех исследованных системах. Исключение составляют лишь соединения  $Fe_2Al_5$  и  $Al_3Ni_2$ .

Утверждение о том, что соединение с наиболее высокой температурой плавления характеризуется наибольшей энтальпией образования, отнесенной к 1 молю соединения, находит подтверждение почти для всех соединений в рассмотренных системах. Отклонение от данного правила наблюдается в системах Al-Ni и Al-Fe.

Построены корреляционные зависимости энтальпии интерметаллических соединений от их стехиометрического состава. Проведено сравнение полученных графиков с диаграммами состояния.

На основе полученных графиков, а также утверждению о прямой зависимости энтальпии от температуры плавления соединения можно определять энтальпию образования исследуемых соединений. Так, например, энтальпия образования соединения  $AlTi(T_{пл.} =$

1720°C) отнесённая к 1 молю составляет -37,86 кДж/моль. Путём построения простой пропорции определим энтальпию для соединения  $\text{Al}_3\text{Ti}$  при температуре 1395°C. Получаем значение равное -36,7 кДж/моль. Поскольку мы рассматриваем энтальпию, отнесённую к 1 молю, необходимо умножить данную величину на количество атомов в соединении (4). Полученное значение (-145,99 кДж/моль) отличается от расчётного (-141,31 кДж/моль) на 4,68, т.е. погрешность составляет 3%. Данная погрешность для метода приближённого расчёта является незначительной.

Сравним графический метод сравнения устойчивости интерметаллидов в системе Al-Ti (рисунок 1 а, б).

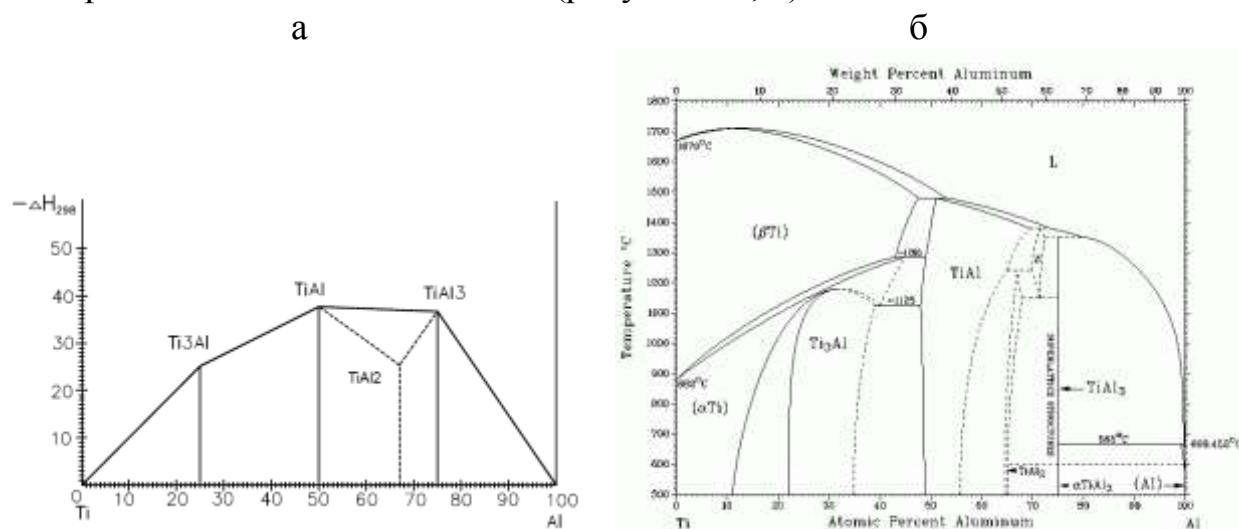


Рисунок 1 – а) Зависимость энтальпии от стехиометрического состава соединения системы Al-Ti; б) Диаграмма состояния системы Al-Ti

В системе Al-Ti наблюдается образование четырёх интерметаллических соединений. Значения энтальпии соединений системы Al-Ti соответствуют стехиометрическому составу и температурам плавления интерметаллических соединений, а положение соединений соотносится с их положением на диаграмме. Из-за отсутствия в литературе исходных данных для расчёта энтальпии соединения  $\text{TiAl}_2$ . Так, согласно его температуре плавления и температуре плавления ближайшего соседнего соединения, значение энтальпии, отнесённой к 1 молю соединения, может соответствовать указанному на графике (25 кДж/моль).

### Выводы:

1) Анализ устойчивости интерметаллических соединений путём отнесения их к одному молю химического соединения показал, что значения энтальпии, полученные таким образом, наиболее точно характеризуют устойчивость и химическое сродство соединений к алюминию.

2) Построенные графики зависимости энтальпии образования интерметаллических соединений от их стехиометрического состава позволяют проследить зависимость значений энтальпии от положения соединения на диаграмме состояния.

3) На основе данных зависимостей, а также температур плавления соседних соединений, представляется возможным определять значения энтальпии для интерметаллических соединений, не имеющих исходных данных для расчёта. Данный метод рекомендуется использовать в качестве метода приближённого расчёта энтальпии химических соединений, так как он обладает минимальной погрешностью.

4) Полученные результаты по термодинамической устойчивости и родству соединений к алюминию могут быть полезны для решения инженерных задач механической прочности, электропроводности и других свойств изделий из технического алюминия.

### ***Библиографический список***

1. Агеев Н.В. Справочник двойных металлических систем: Справочник: Т.1 / Под общей редакцией Н.В. Агеева. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959 – 670 с.

2. Бегунов А.И., Кузьмин М.П. Энтальпия и энергия Гиббса интерметаллических химических соединений в техническом алюминии /А.И.Бегунов, М.П. Кузьмин // Вестник ИрГТУ. – 2013. - № 4 (75). – С 111 – 114.

3. Журавлёва А.С. Ферромагнетизм и суперпарамагнетизм углеродного наноматериала “Таунит” / А.С. Журавлёва, А.Г.Шнейдер, С.С. Колесников // Вестник ИрГТУ. – 2011. - № 10 (57). – С 271 – 275.

4. Кузьмин М.П. Приближённые расчёты термодинамических характеристик интерметаллических химических соединений на основе алюминия /М.П. Кузьмин, А.И. Бегунов // Вестник ИрГТУ. – 2013. - № 1 (72). – С 98 – 102.

5. Морачевский А.Г. Термодинамические расчёты в металлургии / А.Г. Морачевский– М.: Металлургия, 1987. – 240 с.

6. Морачевский А.Г. Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.